

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-056607
(43)Date of publication of application : 12.03.1991

(51)Int.Cl.

B22F 9/20
C01G 41/00

(21)Application number : 01-189843
(22)Date of filing : 21.07.1989

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD
(72)Inventor : NAKANO NORIAKI
SAITO SUMIO

(54) MANUFACTURE OF TANGSTEN ULTRA FINE PARTICLES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain ultra fine particles of W without passing through mechanical pulverizing process by adjusting pH in water solution of W compound to generate gelling precipitation and executing reduction treatment to the particles obtd. by washing the precipitation under the specific condition at the specific temp.

CONSTITUTION: The water solution of W compound of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, etc., is adjusted to $\text{pH} \approx 3$ by adding hydrochloric acid, etc., to generate the gelling precipitation. This precipitation is washed until relative electric conductivity in the mother liquor comes to $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ to obtain dispersion liquid with flaky tungstic acid particles dispersed. Water content in the dispersing liquid is vaporized, and after burning the obtd. powder, the reduction treatment is executed at $700 - 1200^\circ \text{C}$ to obtain the black ultra fine particles of W. By this method, the ultra fine particles of W having $\approx 0.3 \mu\text{m}$ can be manufactured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-56607

⑬ Int.Cl.³B 22 F 9/20
C 01 G 41/00

識別記号

H
Z

庁内整理番号

7511-4K
7158-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)3月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 タングステン超微粒子の製造方法

⑯ 特 願 平1-189843

⑰ 出 願 平1(1989)7月21日

⑱ 発 明 者 中 野 憲 明 福岡県北九州市若松区北湊町13-2 触媒化成工業株式会社若松工場内

⑲ 発 明 者 齊 藤 純 夫 東京都千代田区大手町2丁目6番2号 触媒化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 触媒化成工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 石田 政久

明 細 書

1. 発明の名称

タングステン超微粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

タングステン化合物の水溶液をpH3以下に調整して生成するゲル状沈降物を、母液の比電導度が $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以下となるまで洗浄し、得られた板状のタングステン酸粒子を温度700～1200℃で還元することを特徴とするタングステン超微粒子の製造方法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、タングステン超微粒子の製造方法に関し、さらに詳しくは、機械的な粉砕操作なしにタングステン超微粒子を製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

タングステン粉末は特殊鋼の成分として、また、タングステンカーバイトを主体とする超硬合金の原料として用いられている。

そして今日では、IC基板の穴あけ用ドリルの原料などの用途として、微細なタングステン粉末が求められている。

従来より、タングステン粉末の製造方法としては、酸化タングステン粉末を水素気流中で700℃以上に加熱して還元する方法などが行われている。

また、微細なタングステン粉末の製造方法として特開昭61-124508号には、パラタングステン酸アンモニウムの結晶を過酸化水素水に溶解せしめ、得られた溶液を乾燥して固化物を得、ついで該固化物を還元して0.3～0.6μmの超微粒子を製造する方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記製造方法においては、得られるタングステン超微粒子の大きさは0.3μm程度が

限度で、それ以下の粒径のタングステン超微粒子の製造は困難であった。

本発明は、機械的粉砕工程を経ることなしに、従来製造困難であった $0.3\mu\text{m}$ 以下のタングステン超微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明のタングステン超微粒子の製造方法は、タングステン化合物の水溶液を $\text{pH}3$ 以下に調整して生成するゲル状沈澱物を、母液の比電導度が $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以下となるまで洗浄し、得られた板状のタングステン酸粒子を温度 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ で還元することにより、上記目的を達成するものである。

以下に本発明に係るタングステン超微粒子の製造方法について具体的に説明する。

出発原料となるタングステン化合物としては、タングステイ酸、タングストホウ酸、タングストリン酸、タングステン酸塩などが挙げられ、特

に、タングステン酸ナトリウム、メタタングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸カルシウム、タングステン酸マグネシウム、タングステン酸リチウム、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウムなどのタングステン酸塩は好例であり、本発明ではこれらを水溶液として使用する。

このタングステン化合物水溶液の濃度は WO_3 として $0.5 \sim 7$ 重量%の範囲が望ましい。

該水溶液の pH 調整には、塩酸、硝酸、硫酸、などの強酸が用いられる。

タングステン化合物水溶液が調整される pH 値は特に重要であり、 $\text{pH}3$ 以下好ましくは $1 \sim 2$ の範囲で目的とするゲル状沈澱物が生成される。

$\text{pH}3$ より高い場合、後述する洗浄操作で比電導度を $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以下に洗浄しても所望の板状タングステン酸粒子が得られないので適当でない。

上記 pH 調整により生成したゲル状沈澱物を、母液の比電導度が $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 以下になる

まで脱イオン水を用いて洗浄し、板状のタングステン酸粒子を得る。母液の比電導度が上記値以上では所望の板状タングステン酸粒子が得られない。

該板状タングステン酸粒子は、長さ約 $1 \sim 6\mu\text{m}$ 、幅約 $0.5 \sim 3\mu\text{m}$ 、厚さ約 $400 \sim 1000\text{\AA}$ の範囲の大きさであることが望ましく、特に、厚さが 1500\AA 以上では、所望の超微粒子が得られにくい。

上記洗浄操作は、例えば限外濾過法などにより行われる。

得られた板状タングステン酸粒子を温度 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ で還元する。この温度範囲であれば、 $0.01 \sim 0.2\mu\text{m}$ のタングステン超微粒子が得られるが、 700°C より低い場合は、還元速度が遅く、還元が不完全であったり、また板状粒子が細かく破壊されないのが好ましくない。一方、 1200°C 以上での還元は、タングステン超微粒子が焼結する傾向にあるので好ましくない。

還元剤としては、水素、炭素など通常、タング

ステン粉末の製造に使用される還元剤が使用可能であり、 $1 \sim 5$ 時間の還元時間が適当である。

なお、還元に先立ち、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5$ 時間加熱処理をすることが望ましい。この加熱処理により、板状タングステン酸粒子は板状の形状を保持した状態で酸化タングステンとなる。

(実施例)

試薬特級のタングステン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 384g を 11l の脱イオン水に溶解して、濃度約 3.1 重量%のタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液を攪拌しながら、 35 重量%塩酸を添加して、 $\text{pH}1.2$ に調整した後、 4 時間静置してレモン色のゲル状沈澱物を得た。得られた沈澱物の上澄液を除去し、次いで、該沈澱物を脱イオン水を用いて限外濾過膜(旭化成、マイクロザP $\text{W}-103$)により母液の比電導度が $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ となるまで洗浄して、板状タングステン酸粒子が分散した分散液 1l を得た。該分散液を電子顕微

鏡 (TEM) で観察すると、長さ $1 \sim 4 \mu\text{m}$ 、幅 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 、厚さ $600 \sim 700 \text{\AA}$ の板状粒子が認められた。

次いで、ロータリーエバポレーターを用いて前記分散液の水分を蒸発して粉末を得た。この粉末を 600°C で2時間焼成した後、水素雰囲気下に 800°C で2時間還元処理して黒色のタングステン超微粒子を得た。このタングステン超微粒子の粒子径を電子顕微鏡法で測定すると、 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲にあった。

〔比較例〕

試薬特級タングステン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 384 g を 11 l の脱イオン水に溶解し、この溶液を攪拌しながら、試薬特級の 35% 塩酸を添加し、液の pH を 5.1 とした。4時間静置後、白青色の沈殿が生じたところで、上澄液を除去し、沈殿を限外濾過膜 (旭化成、マイクロザ P W-103) により脱イオン水を用いて母液の比電導度が $2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ となる

とができる。

従って、微細なタングステン粉末が求められる、超硬合金材料、構造材料、耐熱材料用のタングステン粉末として利用可能である。

まで洗浄すると共に液量が 1 l になるまで濃縮した。

このようにして得られたタングステン酸の沈殿を電子顕微鏡 (TEM) で観察すると実施例で認められた板状粒子は観測されず、粒径約 100\AA の粒子よりなるゲル状物であった。このゲル状沈殿をロータリーエバポレーターで水分を蒸発させると容器壁に白青色の固形物が付着した。

この固形物を取り出し粉碎後、温度 600°C で2時間焼成し酸化タングステンの粉末とし、さらにこの粉末を実施例と同様に、水素雰囲気下で温度 800°C で2時間還元処理した。得られた黒色のタングステン粉末を電子顕微鏡 (TEM) で観察すると、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒子であることが認められた。

〔発明の効果〕

本発明によれば、機械的粉碎工程を経ることなく、簡便な方法により従来製造困難であった $0.3 \mu\text{m}$ 以下のタングステン超微粒子を製造するこ

特許出願人 触媒化成工業株式会社

代理人 弁理士 石田 政久